

4

L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AN 2002-318431 [36] WPINDEX  
DNN N2002-249014 DNC C2002-092507  
TI Pigment-sensitized photoelectric converter and photocell.  
DC L03 U12 X15 X16  
PA (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD  
CYC 1

PI JP 2001243995 A 20010907 (200236)\* 23 H01M014-00 <--

ADT JP 2001243995 A JP 2000-54547 20000229

PRAI JP 2000-54547 20000229

IC ICM H01M014-00

ICS H01L031-04

AB JP2001243995 A UPAB: 20020610

NOVELTY - The following are successively provided on a conductive support:

(a) a pigment-adsorbed semiconductor layer; (b) an electric charge transport material-containing electric charge-transfer layer, and a counter electrode.

DETAILED DESCRIPTION - A porous layer holding the electric charge transport material is provided on the semiconductor layer-free side by adjoining the counter electrode.

USE - The pigment-sensitized photoelectric converter is used for the photocell.

ADVANTAGE - The pigment-sensitized photoelectric converter and the photocell have superior energy conversion efficiency at low temperatures and durability.

Dwg. 0/1

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: L04-E05

EPI: U12-A02A; X15-A02D; X16-A04

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243995

(P 2 0 0 1 - 2 4 3 9 9 5 A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

H01M 14/00

H01M 14/00

P 5F051

H01L 31/04

H01L 31/04

Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全23頁)

(21) 出願番号 特願2000-54547(P 2000-54547)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 茂

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外6名)

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 CC13 CC17 EE01

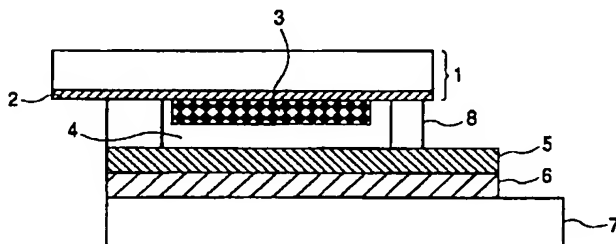
EE02 EE03 EE04 EE16 EE18

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57) 【要約】

【課題】 耐久性が高く、かつ環境温度による変換効率の変動が少ない光電変換素子及びこれを用いた光電池を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に設置された、色素を吸着した半導体層、電荷輸送材料を含む電荷移動層および対極を順次有する光電変換素子および光電池において、対極に隣接し、かつ、対極に対して半導体層と反対側に、電荷輸送材料を保持した多孔質層を有する構成とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に設置された、色素を吸着した半導体層、電荷輸送材料を含む電荷移動層および対極を順次有する光電変換素子において、対極に隣接し、かつ、対極に対して半導体層と反対側に、電荷輸送材料を保持した多孔質層を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記電荷輸送材料が、常温熔融塩を含む組成物であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】 対極が網目状またはメッシュ状の金属電極であることを特徴とする請求項1または2記載の光電変換素子。

【請求項4】 多孔質層が導電性材料からなり、対極が多孔質層の上層部に離散的に付着した金属微粒子からなることを特徴とする請求項1または2記載の光電変換素子。

【請求項5】 前記金属が白金であることを特徴とする請求項3または4記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記半導体層が酸化チタンを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項7】 前記、常温熔融塩を含む組成物が、少なくともイミダゾリウム誘導体の沃化物と沃素を含むことを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項8】 請求項1～7の何れかの光電変換素子を用いた光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は色素により増感された半導体を用いた光電変換素子に関する。さらには、これを用いた光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池の改良が、実用化の主力技術となっており、太陽光エネルギー変換効率として10%近い発電効率が得られている。しかし、将来に向けてこれらを普及させる上では、素材製造にかかるエネルギーコストが高く製品化への環境負荷が大きいこと、ユーザーにとってエネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。このため、低価格化を目指し、大面積化も容易な有機材料をシリコンに替わる感光材料として用いた太陽電池がこれまでに多く提案されてきたが、エネルギー変換効率が1%以下と低く、耐久性も悪いという問題があった。こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737～740頁、1991年) および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光

電変換素子および太陽電池、ならびにこの作製に必要な材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度まで精製する必要なしに用いることができるため、安価な光電変換素子として提供できる点であり、第二には用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることであり、第三にはエネルギー変換効率が高いことである。しかしながら太陽電池として実用化するには、電荷移動層の耐久性の向上が重要な課題であった。初期の検討では電荷輸送材料としてレドックス化合物の有機溶媒溶液が用いられたが、これらの素子においては有機溶媒の飛散が起き、性能の劣化が大きいとの問題があった。これを解決する方法として、常温で液体状態を保つ常温熔融塩の使用が検討されてきたが、これらの電荷移動層では、電荷の移動が遅くなる傾向にあるため、環境温度が低い場合、太陽電池としての性能が十分発揮できないとの問題があった。

【0003】 従来の素子では、半導体微粒子を担持した作用極と、平面の対極とをスペーサーを介し対向させ、その間に電解質を注入することで素子を構成するのが一般的であった。このしかしこの素子の構造で電荷輸送をし易くするためには、作用極と対極との間のギャップを十分に小さくすることが必要で、特に粘度の高い常温熔融塩の電解質では、作用極と対極とを殆ど密着状態までに接近させる必要があった。しかしながら、こうした素子構造では電極間の接触による短絡が起きやすく、また電極間の電解質の量が極端に少なくなることで、特に低温下で電荷輸送が逆に不利になる傾向が現れる他、長期使用で電解質に起こるわずかな変化が直ちに素子性能の劣化をもたらすなどの問題があり、結果的に、耐久性に優れ、かつ性能の高い太陽電池を実現には、更なる新たな技術が必要であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐久性の高い、且つ低温下でもエネルギー変換効率に優れた色素増感光電変換素子および光電池を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 導電性支持体上に設置された、色素を吸着した半導体層、電荷輸送材料を含む電荷移動層および対極を順次有する光電変換素子において、対極に隣接し、かつ、対極に対して半導体層と反対側に、電荷輸送材料を保持した多孔質層を有することを特徴とする光電変換素子。

(2) 前記電荷輸送材料が、常温熔融塩を含む組成物で

あることを特徴とする上記 ( 1 ) 記載の光電変換素子。

( 3 ) 対極が網目状またはメッシュ状の金属電極であることを特徴とする ( 1 ) または ( 2 ) 記載の光変換素子。

( 4 ) 多孔質層が導電性材料からなり、対極が多孔質層の上層部に離散的に付着した金属微粒子からなることを特徴とする ( 1 ) または ( 2 ) 記載の光変換素子。

( 5 ) 前記金属が白金であることを特徴とする ( 3 ) または ( 4 ) 記載の光変換素子。

( 6 ) 前記半導体層が酸化チタンを含むことを特徴とする ( 1 ) ~ ( 5 ) のいずれかに記載の光電変換素子。

( 7 ) 前記、常温溶融塩を含む組成物が、少なくともイミダゾリウム誘導体の沃化物と沃素を含むことを特徴とする ( 2 ) ~ ( 6 ) のいずれかに記載の光電変換素子。

( 8 ) 上記 ( 1 ) ~ ( 7 ) の何れかの光電変換素子を用いた光電池。

#### [ 0 0 0 6 ]

##### [ 発明の実施の形態 ] [ 1 ] 光電変換素子の構成

本発明において色素増感した光電変換素子は、導電性支持体上に設置され、色素により増感された半導体層 ( 感光層 ) からなる光電極、対極、そして光電極と対極に電氣的に接触し、これらを接合する電荷移動層 ( 電荷輸送材料を含有 ) からなる積層構成をとる。本発明では、さらに対極に隣接し、かつ、対極に対して感光層と反対側に、電荷輸送材料を保持した多孔質層を有することを特徴とする ( すなわち、導電性支持体、感光層、電荷移動層、対極、多孔質層の順に層構成される ) 。色素増感半導体膜を設置した導電性支持体は光電変換素子における作用電極であり、光アノードとして機能する。この光電変換素子は作用電極の光照射下で外部回路に電流と起電力を発生する光電池であり、電荷輸送材料がイオン伝導性電解質の場合は光電気化学電池として特徴づけられる。感光層である色素増感半導体層は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。感光層に入射した光は色素によって吸収され色素分子を励起する。励起状態の色素分子は、エネルギーの高い励起電子を半導体微粒子の伝導帯に注入し、注入された伝導体電子は半導体バルクを拡散して導電性支持体に到達する。電子注入した色素分子は電子の欠損した酸化体となり、色素と接する電荷輸送材料中の電子供与体によって電子的に還元され再生される。すなわち、導電性支持体が受け取った励起電子は外部回路で電氣的仕事をし対極に伝達され、電荷輸送材層を経て色素酸化体に戻り、色素が再生する。なお、本発明では層構成をとるものの、それぞれの層の接触部 ( たとえば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷輸送材層の境界、電荷輸送材層と対極の境界など ) においては、層を構成する材料もしくは化合物、イオンは、相互に拡散して混合した状態であってもよい。特に、半導体層は微粒子半導体からなる多孔質であることが好ましく、この空隙に電荷輸送材料

を保持しているのが好ましい。さらに、半導体層、電荷移動層および対極と接する多孔質層の電荷輸送材料は互いに拡散・混合できるようにする。

#### [ 0 0 0 7 ] ( A ) 導電性支持体

本発明の素子においては、色素増感半導体層を担持する導電性支持体は、光学的に透明であるものが使用される。光学的に透明とは、可視光を透過する領域を面内に持っていることを意味し、実質的に半透明であってもよい。具体的には、透明導電性支持体は  $400 \sim 900 \text{ nm}$  の可視光域で光透過率の最大が  $10\%$  以上であることを意味し、 $50\%$  以上であることが好ましく、 $70\%$  以上が特に好ましい。本発明の光電変換素子は、入射する光が透明な導電性支持体を透過し、感光層に到達する構造となっており、導電性支持体の光透過率が高いほど、感光層の光吸収効率が上がり、光電変換効率が改善される。本発明では、透過率を高くし、かつ、電極の抵抗を減じて集電の効率を高く維持するために、金属リード ( アルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属 ) を透明電極の面内に配置した構造の透明導電性支持体が好ましい。具体的には、透明導電層を表面に有する透明もしくは半透明のガラスもしくはプラスチックの基板である。導電層に用いる好ましい導電剤としては金属 ( 例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等 ) の透明薄膜、炭素薄膜、または導電性の金属酸化物 ( インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等 ) の薄膜が挙げられる。上記導電剤層の厚さは、 $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。導電性金属酸化物の塗布量は、支持体  $1\text{m}^2$  当たり  $0.01 \sim 100\text{g}$  が好ましい。透明性導電性基板は表面抵抗が低い程よい。好ましい面積抵抗の範囲としては  $100 \Omega/\square$  以下であり、さらに好ましくは  $40 \Omega/\square$  以下である。この下限には特に制限はないが、通常  $10 \Omega/\square$  程度である。とくに好ましい透明導電性支持体はガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものである。この中でもフッ素もしくはアンチモンをドーピングした二酸化スズ、または酸化インジウムスズ ( ITO ) からなる高導電性の透明な層を低コストのソーダ石灰フロートガラスに被覆した導電性ガラスが特に好ましい。また、低コストでフレキシブルな光電変換素子または光電池には、透明ポリマーフィルムに上記導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース ( TAC ) 、ポリエチレンテレフタレート ( PET ) 、ポリエチレンナフタレート ( PEN ) 、シンジオクタチックポリスチレン ( SPS ) 、ポリフェニレンスルフィド ( PPS ) 、ポリカーボネート ( PC ) 、ポリアリレート ( PAR ) 、ポリスルホン ( PSF ) 、ポリエステルスルホン ( PES ) 、ポリエーテルイミド ( PEI ) 、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。

## 【0008】(B)感光層

## (1)半導体

本発明で色素増感に用いる半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアーとなりアノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。具体的には、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、またはペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0009】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0010】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>等であり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>またはCuInSe<sub>2</sub>であり、特に好ましくはTiO<sub>2</sub>またはNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。

【0011】本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートルからマイクロメートルサイズの微粒子半導体が好ましい。これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で一次粒子として5~200nmであることが好ましく、特に8~100nmであることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径としては0.01~100μmであることが好ましい。また、2種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均サイズは5nm以下であることが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒子サイズの大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0012】半導体微粒子の作製法は、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1988年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゾルーゲル法による単分散粒子の合成とサイ

ズ形態制御」あたり、第35巻、第9号1012頁から1018頁（1996）記載のゾルーゲル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素炎中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。また酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法、ゾルーゲル法、塩化物を酸水素炎中で高温加水分解法がいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン物性と応用技術」技報堂出版（1997）に記載の硫酸法、塩素法を用いることもできる。酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法のうち特にバープ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー」第80巻、第12号、3157ページから3171ページ（1997）に記載のものと、バーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ」第10巻、第9号、2419ページから2425ページ」記載の方法が好ましい。

## 【0013】(2)半導体微粒子の塗設

半導体微粒子を導電性基板上（導電層側）に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性基板上に塗布する方法、前述のゾルーゲル法などが挙げられる。光電変換素子の量産化、液物性や支持体の融通性を考えた場合、湿式の膜付与方式が比較的に有利である。湿式の膜付与方式としては、塗布法、印刷法が代表的である。半導体微粒子層は単層であってもよいし、微粒子の粒径の違った分散液を多層塗布した多層構成であってもよい。また半導体の種類が異なる、あるいはバインダー、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布した構成であってもよい。半導体微粒子層の厚みが増大すると単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子含有層には好ましい厚さが存在するが、典型的には0.1~100μmである。光電池として用いる場合は0.5~30μmであることが好ましく、1~25μmであることがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m<sup>2</sup>当たりの塗布量は0.5~400g、さらには2~100gが好ましい。半導体微粒子は導電性基板に塗布した後に分散助剤を除去し、また粒子同士を電子的にコンタクトさせるため、および塗膜強度の向上や基板との密着性を向上させるために加熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱処理時間は10分~10時間程度である。また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的処理を行ってもよい。半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以

上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。

#### 【0014】 (3) 増感色素

本発明では上記の半導体微粒子に色素を物理的あるいは化学的に吸着させて得られた色素吸着半導体層を感光層に用いる。感光層では、色素の吸収波長領域での光吸収によって生じた励起電子が半導体の伝導バンドに注入され、これが導電性支持体に伝達されて電流を生じる。ここで使用する色素は錯体色素、特に金属錯体色素またはメチン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することもできる。そして、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように混合する色素とその割合を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (interlocking group) を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していても

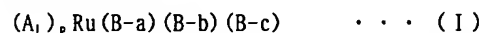
よく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するならば、この部分を結合基としてもよい。

【0015】以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

#### 【0016】 (a) 金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

【0017】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式 (I) :

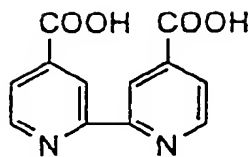


により表されるのが好ましい。一般式 (I) 中、A<sub>1</sub> はCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0~3の整数である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立に下記式B-1~B-8:

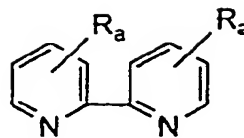
#### 【0018】

##### 【化1】

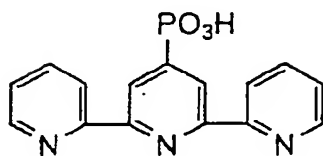
B-1



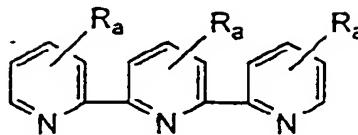
B-2



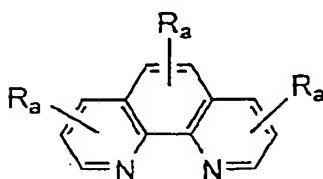
B-3



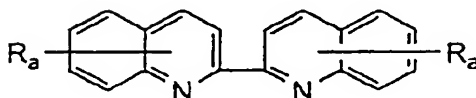
B-4



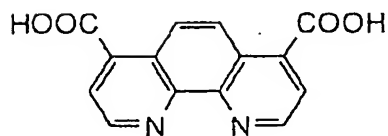
B-5



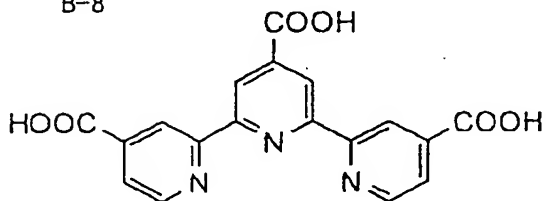
B-6



B-7



B-8



【0019】（ただし、 $R_a$ は水素原子または置換基を表し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基（これらの酸基は塩を形成していてもよい）が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリ

ール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。）により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なってもよい。

【0020】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

【化2】

No.	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	Ra
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

[ 0 0 2 2 ]

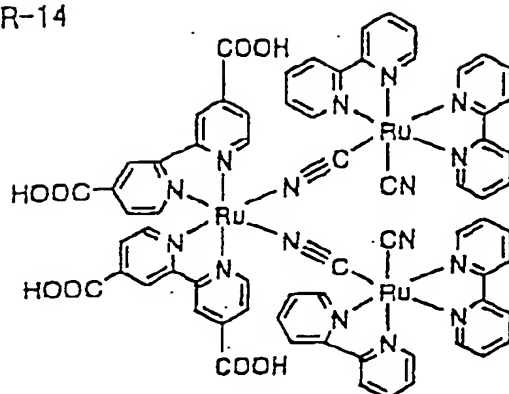
[ 化 3 ]



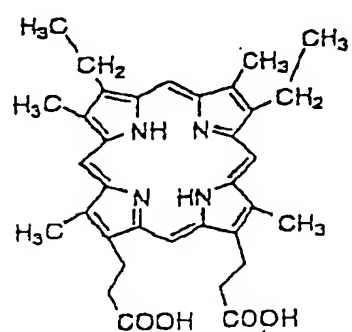
13

14

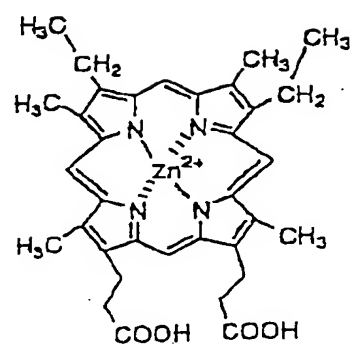
R-14



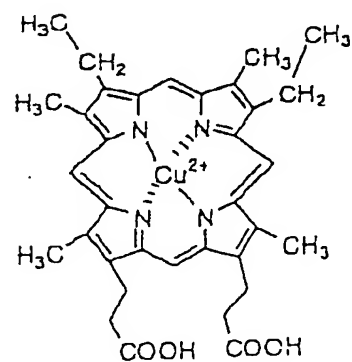
R-15



R-16

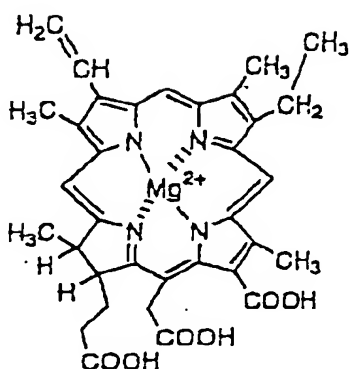


R-17

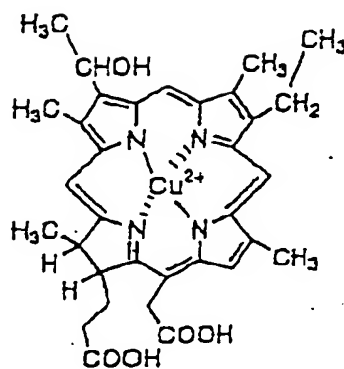


[ 0 0 2 3 ]

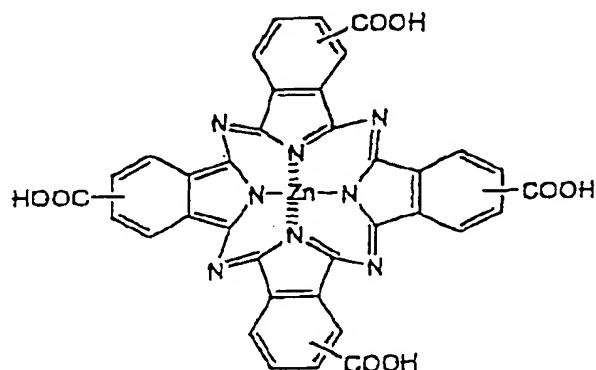
[ 化 4 ]

15  
R-18

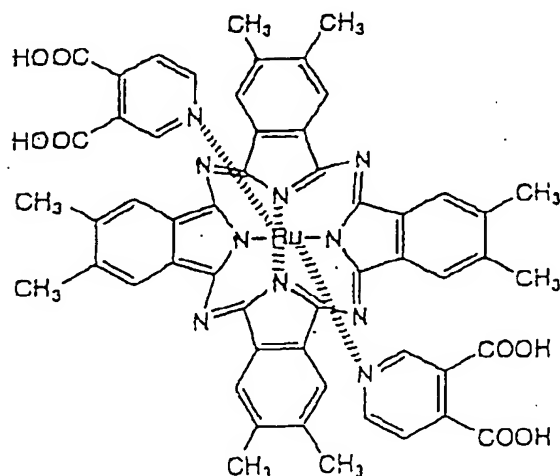
R-19



R-20



R-21



## 【0024】 (b) メチン色素

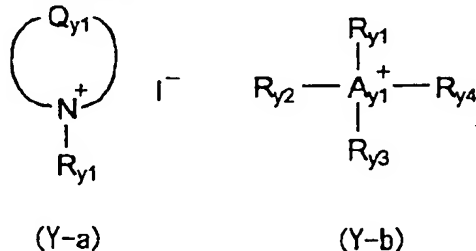
本発明で好ましく用いられるメチン色素は、特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Hamer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、

1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロ素サイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,part B,1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing C

ompany Inc.) 社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

【0025】(4) 半導体微粒子への色素の吸着  
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に依じて適宜選択できる。例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、1-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0026】色素の使用量は、全体で、支持体1m<sup>2</sup>当たり0.01~100ミリモルが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.01~1ミリモルが好ましい。このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分



【0031】一般式(Y-a)中、Q<sub>y1</sub>は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成する原子団を表す。Q<sub>y1</sub>は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子によ

に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0027】会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシ基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。また、紫外線による光劣化を防止する目的で紫外線吸収剤を共吸着させることもできる。余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらは液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0028】(C) 電荷移動層および電荷輸送材料  
電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体（電解液）、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩などが挙げられる。

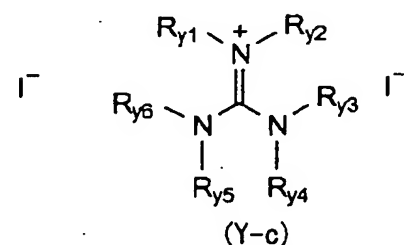
#### (1) 常温溶融塩電解質

本発明で好ましい電荷輸送材料は、常温溶融塩から成る組成物である。このような常温溶融塩としては、例えば、WO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学第65巻11号923頁（1997年）、EP-718288号、J. Electrochem. Soc., Vol.143, No.10, 3099(1996)、Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾニウム塩など既知の常温溶融塩を用いることができる。

【0029】好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表されるものが挙げられる。

#### 【0030】

#### 【化5】



り構成されるのが好ましい。

【0032】Q<sub>y1</sub>により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジ

アゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。Q<sub>1</sub>により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0033】一般式(Y-b)中、A<sub>1</sub>は窒素原子又はリン原子を表す。

【0034】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、1-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0035】また、一般式(Y-b)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>のうち2つ以上が互いに連結してA<sub>1</sub>を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(Y-c)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0036】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中のQ<sub>1</sub>及びR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステ

ル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。

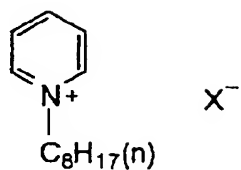
【0037】一般式(Y-a)、(Y-b)又は(Y-c)により表される化合物は、Q<sub>1</sub>又はR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>を介して多量体を形成してもよい。

【0038】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等)、SCN<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Ph<sub>3</sub>B<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>等が好ましい例として挙げられ、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>であるのがより好ましい。また、Li<sup>+</sup>など他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0039】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

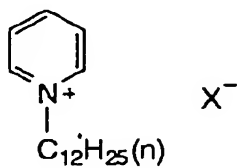
【0040】

【化6】

21  
(Y1)

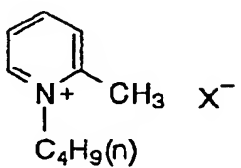
Y1-1 X=I  
 Y1-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y1-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y1-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y2)



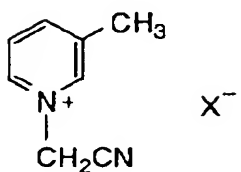
Y2-1 X=I  
 Y2-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y2-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 Y2-4 X=PF<sub>6</sub>

(Y3)



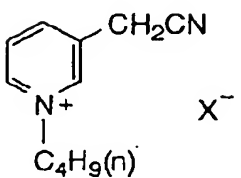
Y3-1 X=I  
 Y3-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y3-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y4)



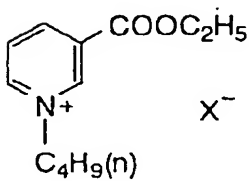
Y4-1 X=I  
 Y4-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y4-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y5)



Y5-1 X=I  
 Y5-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y5-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y6)

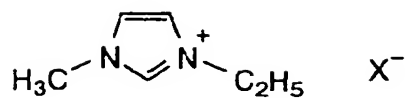


Y6-1 X=I  
 Y6-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y6-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

23

24

(Y7)

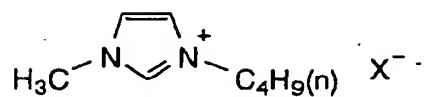


Y7-1 X=I

Y7-2 X=BF<sub>4</sub>Y7-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Y7-4 X=Br

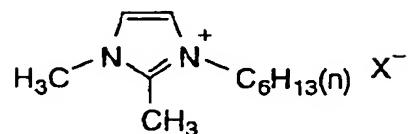
(Y8)



Y8-1 X=I

Y8-2 X=BF<sub>4</sub>Y8-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

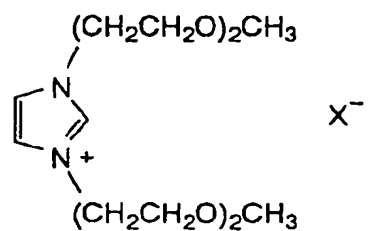
(Y9)



Y9-1 X=I

Y9-2 X=BF<sub>4</sub>Y9-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

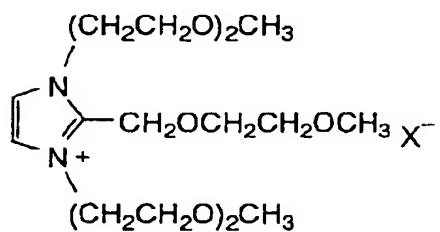
(Y10)



Y10-1 X=I

Y10-2 X=BF<sub>4</sub>Y10-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

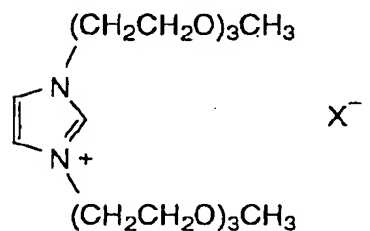
(Y11)



Y11-1 X=I

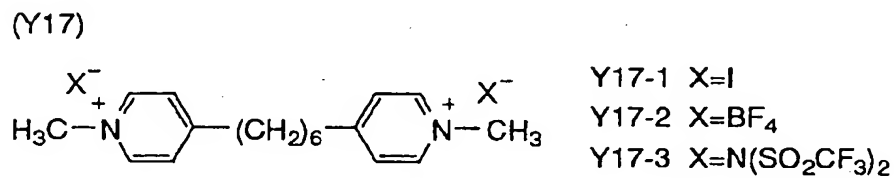
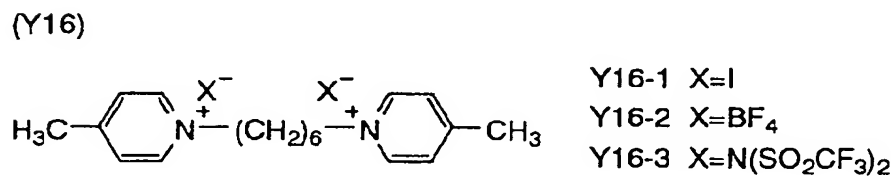
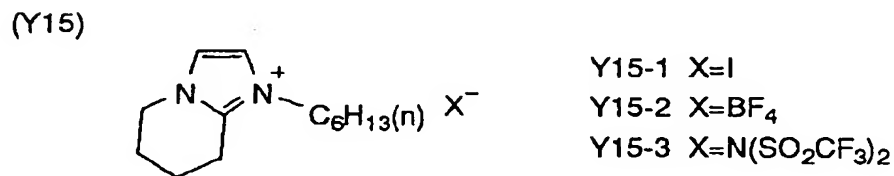
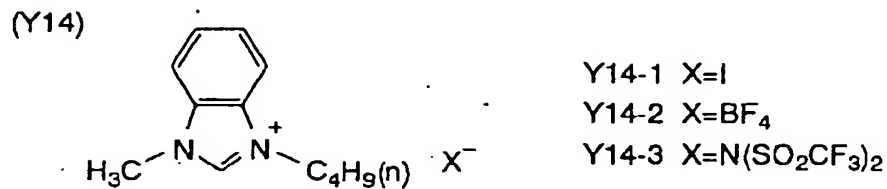
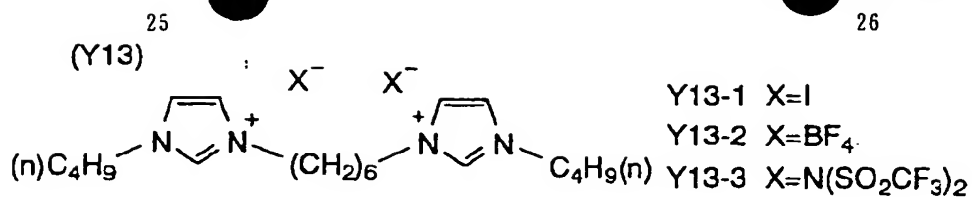
Y11-2 X=BF<sub>4</sub>Y11-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y12)



Y12-1 X=I

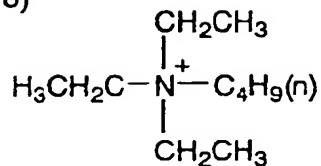
Y12-2 X=BF<sub>4</sub>Y12-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



27

28

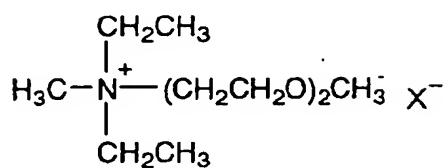
(Y18)



Y18-1 X=I

Y18-2 X=BF<sub>4</sub>Y18-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y18-4 X=PF<sub>6</sub>

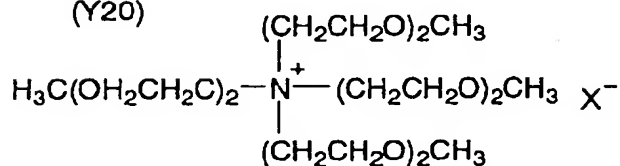
(Y19)



Y19-1 X=I

Y19-2 X=BF<sub>4</sub>Y19-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

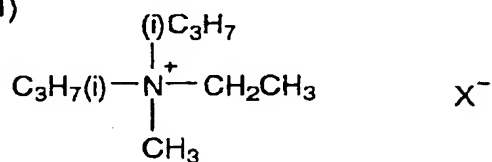
(Y20)



Y20-1 X=I

Y20-2 X=BF<sub>4</sub>Y20-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

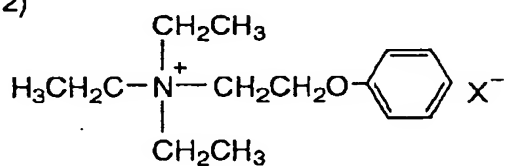
(Y21)



Y21-1 X=I

Y21-2 X=BF<sub>4</sub>Y21-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

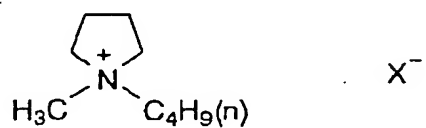
(Y22)



Y22-1 X=I

Y22-2 X=BF<sub>4</sub>Y22-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

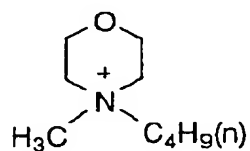
(Y23)



Y23-1 X=I

Y23-2 X=BF<sub>4</sub>Y23-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y24)



Y24-1 X=I

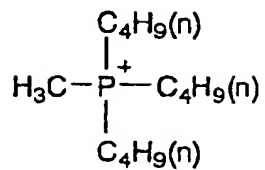
Y24-2 X=BF<sub>4</sub>Y24-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



29

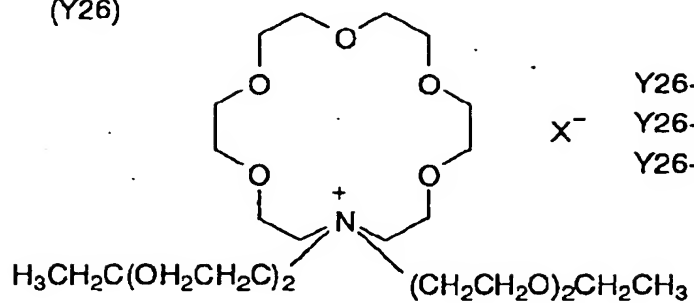
30

(Y25)



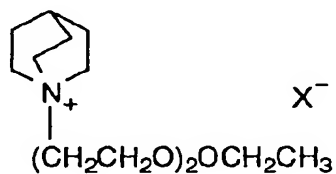
- Y25-1 X=I  
 Y25-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y25-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y26)



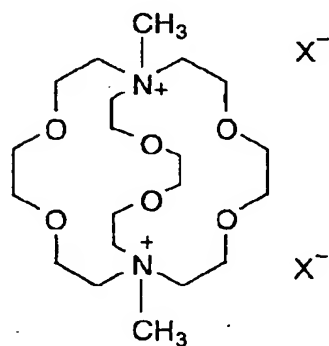
- Y26-1 X=I  
 Y26-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y26-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y27)



- Y27-1 X=I  
 Y27-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y27-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Y28)



- Y28-1 X=I  
 Y28-2 X=BF<sub>4</sub>  
 Y28-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

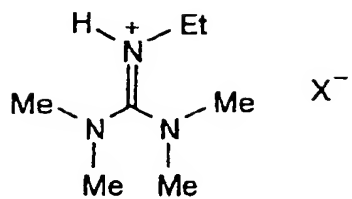
【 0 0 4 5 】

【 化 1 1 】

31

32

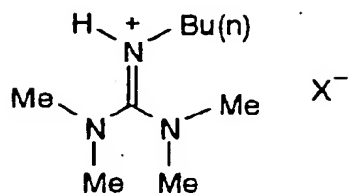
(Y29)



Y29-1 X=I

Y29-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y29-3 X=BF<sub>4</sub>Y29-4 X=PF<sub>6</sub>

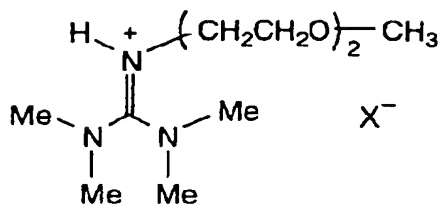
(Y30)



Y30-1 X=I

Y30-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y30-3 X=BF<sub>4</sub>Y30-4 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

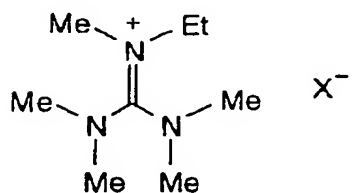
(Y31)



Y31-1 X=I

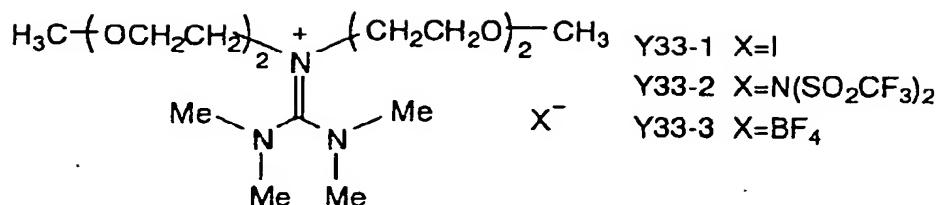
Y31-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y31-3 X=BF<sub>4</sub>

(Y32)

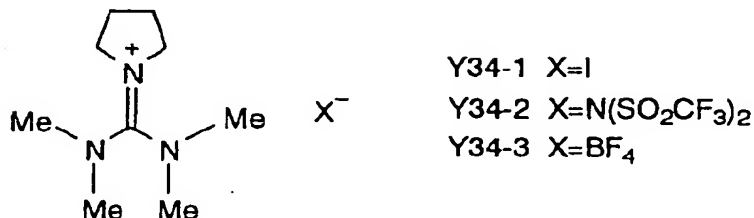


Y32-1 X=I

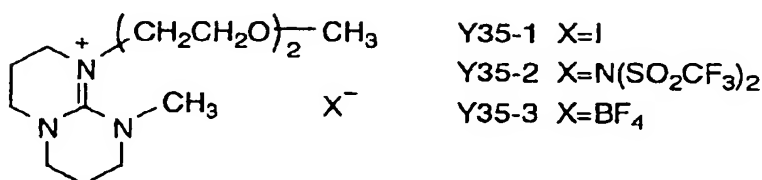
Y32-2 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y32-3 X=BF<sub>4</sub>

33  
(Y33)

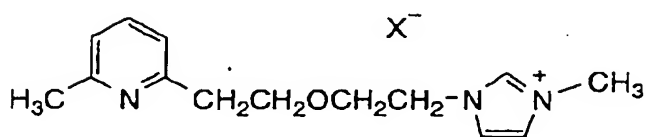
(Y34)



(Y35)



(Y36)



Y36-1  $\text{X}=\text{I}$   
 Y36-2  $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$   
 Y36-3  $\text{X}=\text{BF}_4$

【0047】上記熔融塩電解質には、溶媒を用いない方が好ましい。後述する電解液用の溶媒を添加しても構わないが、熔融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、10質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。

【0048】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.2~5質量%であるのがより好ましい。

【0049】(2) 電解液

電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質は、 $\text{I}_2$ とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としては $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CaI}_2$ などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウム

ヨードライド、ピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）、 $\text{Br}_2$ と臭化物の組み合わせ（臭化物としては $\text{LiBr}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{CsBr}$ 、 $\text{CaBr}_2$ などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノ-キノンなどを用いることができる。この中でも $\text{I}_2$ と $\text{LiI}$ やピリジニウムヨードライド、イミダゾリウムヨードライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0050】好ましい電解質濃度は0.1M以上1.5M以

下であり、さらに好ましくは0.2M以上1.0M以下である。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0051】本発明で電解液に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0052】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ピリジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

### 【0053】(3) ゲル電解質

本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2"(J.R. MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIEDSCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 46779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0054】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によ

って形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質、溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などの方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能性モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが好ましい例として挙げられる。ゲル電解質を構成するモノマー類はこの他に単官能モノマーを含んでいてもよく、アクリル酸または $\alpha$ -アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類もしくはアミド類(例えば、N-iso-プロピルアクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなど)、ビニルエステル類(例えば酢酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類(例えばマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイン酸、フマル酸、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン)、芳香族ビニル化合物(例えばスチレン、p-クロルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、含窒素複素環を有するビニル化合物、4級アンモニウム塩を有するビニル化合物、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等を好ましく使用することができる。モノマー全量に占める多官能性モノマーの好ましい質量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。

【0055】上述のモノマーは、重合開始剤の存在下で、加熱、光、電子線、また電気化学的にラジカル重合することができる。ゲル電解質に占めるモノマー類の質量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル

化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など）であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬（例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど）である。

#### 【0056】(4) 電荷移動層の形成

電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは半導体層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0057】前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0058】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法もあり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。

【0059】感光層（半導体層）と対極との短絡が生じないように、電荷移動層は、ある程度の厚さを有するが、厚すぎると光電変換効率上好ましくない。電荷移動層の厚さは、好ましくは0.05 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下であり、より好ましくは0.1 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下である。なお、電荷輸送材料は、先にも述べたように、半導体微粒子から形成された多孔質の感光層中や後述の対極に隣接した多孔質層中にも存在させる。

【0060】電荷移動層はその水分の含量が10,000ppm以下であることが好ましく、さらには2,000ppm以下、特に100ppm以下であることがより好ましい。

#### 【0061】(D) 多孔質層

本発明においては、後述する対極に隣接し、対極に対して半導体微粒子層と反対側に電荷移動層中と同じ電荷輸送材料を保持してなる多孔質層部分を有することを特徴とする。上記多孔質層部分は、電荷輸送材料を保持する空間部を有し、この空間部に保持された電荷輸送材料

が、電荷移動層や半導体微粒子層内に保持される電荷輸送材料と接続するような構造であれば任意の構造をとることが出来る。本多孔質層は例えば、微粒子を焼結してなる多孔質層、ゾルゲル法で作成される多孔質層、また電気化学的に作成されたハネカム構造を有する層、あるいは基盤にレーザー加工により設けられた孔を有するものなどが挙げられる。多孔質層の孔のサイズは、5nmから1 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは50nmから500nmである。多孔質層の厚みは2 $\mu$ m以上が好ましく、通常10 $\mu$ mから100 $\mu$ mの範囲で用いる。

【0062】多孔質部分を構成する材質は、電荷輸送材料と接した状態で化学的に安定な材質であれば任意の材質が使用できる。例えば、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの金属酸化物、あるいは酸化物ガラスが挙げられる。好ましい酸化物ガラス物質の具体例は、珪素、硼素およびリンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物ガラスであり例えば以下の組成のガラスが挙げられる。

【0063】Na<sub>0.1</sub>B<sub>0.1</sub>P<sub>0.1</sub>O<sub>1</sub>

Rb<sub>0.1</sub>B<sub>0.1</sub>P<sub>0.1</sub>O<sub>1</sub>

Pb<sub>0.1</sub>B<sub>0.1</sub>Si<sub>0.1</sub>O<sub>1</sub>

Pb<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.1</sub>BO<sub>1</sub>

【0064】また、有機高分子より成る多孔質層を用いることも可能である。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンジフルオレートなどの材料からなる多孔質膜が挙げられる。また、多孔質層は導電性物質（例えば、金属やカーボン、導電性有機材料など）で構成されていてもよい。

#### 【0065】(E) 対極

電荷移動層中の電荷輸送材料と電子授受反応を行う対極は、上記多孔質層に隣接し、多孔質層に対して、色素を吸着した半導体電極側に設置される。対極は、前記多孔質層中の電荷輸送材料と電荷輸送層および色素吸着電極部の電荷輸送材料とが互いに行き来でき、かつ、外部に電流を取り出すことの出来る構造であることが必要である。具体的には、例えば、前記多孔質層上に形成された網目状またはメッシュ状の金属薄膜や多数の孔の開いた金属膜等を挙げる事ができる。多孔質膜が導電性を備えている場合は、電極部は必ずしも連続した構造を有する必要は無く、導電性多孔質の上層（色素吸着半導体電極側）に離散的に付着した金属微粒子などの導電性微粒子であっても良い。

【0066】対極は、電荷輸送材料との間で、抵抗の少ないオーミックコンタクトが取れる材料であれば任意のもの（金属、導電性金属酸化物、炭素など）が使用できるが、白金または炭素が好ましく用いられ、特に白金が好ましい。

【0067】多孔質膜上に網目状等の金属膜を形成する方法としては、例えば蒸着法、スパッター法などが挙げ

られ、マスクによりパターン化することもできる。導電性多孔質膜に離散状に金属微粒子を析出させる方法としては、電析法その他、金属コロイドを電気泳動法により付着させる方法、無電解メッキ法などが挙げられる。

【0068】光の入射する側と反対側（即ち、多孔質層側）にも素子の強度付与、製造の容易化、電流の取り出し等の目的で支持体を用いることもできる。多孔質層側の支持体は、透明または不透明のどちらでもよく、導電性であっても絶縁性であってもよい。また、対極と電気的コンタクトを有し、対極からの電流を取り出せる構成のもの、例えば、導電性支持体やガラスまたはプラスチック基板に金属リードを一定間隔で配置した構成をもつ支持体でもよい。対極が金属膜である場合のように別個に電気的接続がとれる場合には、支持体自体は、導電性を有しなくともよい。

#### 【0069】〔2〕光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事をさせるようにしたものである。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子をいわゆる太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。以下、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池のモジュール構造について説明する。

【0070】本発明の色素増感型太陽電池のモジュール構造は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様の構造をとりうる。一般的には、金属・セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造とすることができるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込むことも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造あるいはアモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型などのモジュール構造が可能である。これらのモジュール構造は使用目的や使用場所（環境）により適宜選択できる。

【0071】スーパーストレートタイプやサブストレートタイプの代表的な構造は、片側または両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に、一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル間が金属リードまたはフレキシブル配線等によって接続されており、外縁部に集電電極を配置して、発生した電力を外部に取り出す構造になっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率アップのため、目的に応じ、エチレンビニルアセテート（EVA）等様々な種類のプラスチック材料をフィルムまたは充填樹脂の形で用いることができる。また、外部

からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所に使う場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成したり、または、上記充填・封止材料を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板を無くすることも可能である。支持基板の周囲は、内部の密封およびモジュールの剛性確保のため、金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材で密封シールする。

【0072】以下、本発明の効果を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例 1

【0073】1. 透明導電性支持体（作用極用）の作製  
厚さ1.9mmの無アルカリガラスの基板に、CVD法によってフッ素ドーパ型の二酸化スズを全面に均一にコーティングし、厚さ600nm、面抵抗約20Ω/□、光透過率（500nm）が85%の導電性二酸化スズ膜を片面に被覆した透明導電性支持体を形成した。

【0074】2. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製  
C. J. BarbeらのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻、p3157の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11質量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30質量%のポリエチレングリコール（分子量20,000、和光純薬製）を添加し、混合して塗布液を得た。

#### 【0075】3. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作製

上記1で作製した透明導電性支持体の導電面側に2の塗布液をドクターブレード法で100μmの厚みで塗布し、25℃で30分間乾燥した後、電気炉で450℃にて30分間焼成した。二酸化チタンの塗布量は15g/m<sup>2</sup>であり、膜厚は8μmであった。ガラスを取り出し冷却した後、色素R-2の有機溶液（色素3×10<sup>-4</sup>モル/リットル、溶媒：2-プロパノール）に40℃で12時間浸漬した。色素の染着したガラスをエタノールで洗浄し暗所にて自然乾燥させた。色素の吸着量は、二酸化チタンの塗布面積1m<sup>2</sup>あたりおよそ1.5×10<sup>-3</sup>モルであった。

#### 【0076】4. 多孔質層付対極Aの作製

市販のSiO<sub>2</sub>微粒子粉末（ナノテック社製：粒子サイズ：20nm）10gを水100mlに分散し、これに平均分子量500,000のポリエチレングリコールを7g加え、攪拌することで、SiO<sub>2</sub>の分散液を調製した。次いで、石英ガラス基板上に、この分散液を200μmの厚みで塗布した後、1100℃で焼結することで、多孔質膜付の基板を得た。これにスパッター法により白金を平均膜厚みが100nmとなるまで付着せしめ

ることで、 $\text{SiO}_2$ の多孔質膜の上部に、網目上に繋がった白金の電極部を形成した。

#### 【0077】5. 多孔質層付対極Bの作製

酸化錫と酸化インジウムからなる導電性微粒子（平均粒子径が約5nm）10gを水100mlに分散し、これに平均分子量500,000のポリエチレングリコールを7g加え、攪拌することで、分散液を調製した。これを無アルカリガラス基板上に200 $\mu\text{m}$ の厚みで塗布した後、450℃で焼結することで、多孔質膜付の基板を得た。これを熱板の上で約120℃の温度に加熱した状態で、塩化白金酸の水溶液を噴霧し、さらにこれを400℃で20分加熱することで、表面に微細な白金粒子が付着させた。

#### 【0078】6. 光電池の作製

上述のようにして作製した色増感された $\text{TiO}_2$ 電極（2cm×1.5cm）と多孔質層付対極Aとを、ポリエチレン製のフレーム型スパーサー（厚さ10 $\mu\text{m}$ ）を挟んで、長辺方向に端子用の末端部である幅2mmを交互に外へ出して重ね合わせた（図1参照）。セルを、受光部である $\text{TiO}_2$ 電極の透明導電性支持体面を残して全体をエポキシ樹脂接着剤でシールした。次に、スパーサーの側面に注液用の小孔を空け、本文記載の化合物（Y8-1）を0.8g、（Y7-2）を0.3g及びヨウ素を0.02gを含む常温溶融塩の組成物の5 $\mu\text{l}$ を注入した。このようにして、受光面積が約2 $\text{cm}^2$ であり、図1に示した基本層構成のとおり、導電性ガラス

1（ガラス上に導電剤層2が設けられたもの）、色素吸着 $\text{TiO}_2$ 感光層3、電荷移動層（溶融塩含有）4、白金対極層5、多孔質層6および支持体ガラス7が順に積層された光電池を組み立てた。多孔質層付対極Bについても同様にして光電池を作製した。比較用として同じ石英基板の上に、白金を100nmの厚さにスパッターで付着させることで、多孔質層を有さない平滑な構造の対極を作製し、同様にして積層された光電池を組み立てた。

#### 10 【0079】7. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriental社製AM1.5）を装着し、電池への入射光強度が94mW/ $\text{cm}^2$ に調整された模擬太陽光を透明導電性支持体側から照射した。作製した光電池の導電性ガラスと対極とから取り出した端子に導線を接続し、両電極の電気応答を電流電圧測定装置（ケースレー製ソースメジャーユニット238型）に入力し、電流-電圧特性を測定した。電池は温度制御されたステージ上に固定することで、光照射中の温度を表1のように制御して測定を行った。これにより求められた光電池の開放電圧( $V_{oc}$ )、短絡電流密度( $J_{sc}$ )、形状因子(FF)、変換効率( $\eta$ )を一括して表1に記載した。

【0080】

【表1】

電池番号	対極	作動温度	$J_{sc}$ (mA/ $\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
1	A (本発明)	50℃	13.4	0.58	0.63	4.61
〃	〃	25℃	13.3	0.61	0.63	4.8
〃	〃	15℃	13.1	0.64	0.63	5.0
2	B (本発明)	50℃	13.3	0.61	0.64	4.9
〃	〃	25℃	12.8	0.63	0.64	4.9
〃	〃	15℃	12.7	0.66	0.63	5.0
3	比較用	50℃	13.5	0.6	0.64	4.8
〃	〃	25℃	11.0	0.62	0.63	4.1
〃	〃	15℃	8.2	0.65	0.63	3.2

【0081】上記実施例の結果から、比較例の従来の対極を使用した電池では、環境温度の低下とともに変換効率が低下するのに対して、本発明になる構成の対極を使用することで、広い温度範囲で高い変換効率が発揮できることが判る。

【0082】【実施例2】アルミナ製多孔質フィルター（Wattman製、アノディスク/孔径0.2 $\mu\text{m}$ ）をバライウム処理した後、無電解メッキ法により表面に白金金属を約200nmの厚みで析出させ、多孔質層付

対極を作製した。色素を吸着させた二酸化チタン電極を、実施例1と同様にして作製し、これに順次、ポリエチレン製のフレーム型スパーサー（厚さ10 $\mu\text{m}$ ）、上記のアルミナ多孔質層付対極、ポリエチレン製のフレーム型スパーサー（厚さ25 $\mu\text{m}$ ）、液注入孔付の無アルカリガラスからなる基板を重ね合わせて120℃で30秒間加熱することでシールし、光電池を作製した。電解質は、実施例1と同じ組成物を注入し、用いた。また、実施例1と同様の比較用電池を作製した。本実施例2の電池お

よび比較電池につき、 $10\Omega$ の抵抗を接続した状態で、 $4\text{ mW/m}^2$ の擬似太陽光に晒して、耐久性の試験を行ない、その結果を表2に示した。

【0083】

【表2】

電池番号	対極	最初の $J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	2500時間後の $J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	5000時間後の $J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )
1	A (本発明)	13.3	13.2	13.3
2	B (本発明)	13.2	13.3	13.1
3	比較用	13.4	12.5	11.5

【0084】表2から、対極に隣接して、電荷輸送材を保持する多孔質部分を有する、本発明になる光電池は、平滑な対極からなる従来の光電池に対して、高い耐久性を示すことが判る。

【0085】

【発明の効果】本発明によって、低温におけるエネルギー変換効率に優れ、かつ、耐久性を有する色素増感光電変換素子および光電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す

部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 透明導電層
- 3 色素吸着 $\text{TiO}_2$ 層
- 4 電荷移動層
- 5 網目状白金層からなる対極
- 6 多孔質層（電荷輸送材料含有）
- 7 ガラス支持体
- 8 フレーム型スペーサー

【図1】

